

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227157

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25			C 0 3 C 17/25	A
H 0 1 B 1/08			H 0 1 B 1/08	

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平8-61620	(71)出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22)出願日	平成8年(1996)2月26日	(72)発明者	甲斐 康朗 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72)発明者	中村 一郎 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72)発明者	菅原 聡子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内

(54)【発明の名称】 防曇性被膜形成基材、これを用いた防曇膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 初期防曇性とその持続性に優れるとともに、電波透過性と優れた断熱性を有する防曇性被膜形成基材、これを用いた防曇膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくともチタニアを含む金属酸化物と導電性金属酸化物超微粒子とを含有する防曇性被膜形成基材である。この防曇性被膜形成基材から成る防曇性膜を、透明基板上に被覆して成る防曇膜である。少なくともチタニアゾルを含む金属酸化物ゾルと導電性金属酸化物超微粒子とを含有する複合ゾルを、透明基板上に塗布し、300～850℃で焼成する製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタニアを含む金属酸化物と導電性金属酸化物超微粒子とを含有することを特徴とする防曇性被膜形成基材。

【請求項2】 上記導電性金属酸化物超微粒子が、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{CdSnO}_4$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{P}$ 及び $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種の超微粒子であることを特徴とする請求項1記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項3】 上記導電性金属酸化物超微粒子の粒径が、1~100nmであることを特徴とする請求項1又は2記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項4】 上記導電性金属酸化物超微粒子の含有量が、1~30重量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1つの項に記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1つの項に記載の防曇性被膜形成基材から成る基材層を、透明基板上に被覆して成ることを特徴とする防曇膜。

【請求項6】 上記基材層と透明基板との間に金属酸化物層を備えることを特徴とする請求項5記載の防曇膜。

【請求項7】 上記基材層におけるチタニアがアナターゼ構造を有することを特徴とする請求項5又は6記載の防曇膜。

【請求項8】 チタニアゾルを含む金属酸化物ゾルと導電性金属酸化物超微粒子とを含有する複合ゾル溶液を透明基板上に塗布し、300~850℃で焼成することを特徴とする防曇膜の製造方法。

【請求項9】 上記導電性金属酸化物超微粒子が、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{CdSnO}_4$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{P}$ 及び $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種の超微粒子であることを特徴とする請求項8記載の防曇膜の製造方法。

【請求項10】 上記導電性金属酸化物超微粒子の粒径が、1~100nmであることを特徴とする請求項8又は9記載の防曇膜の製造方法。

【請求項11】 上記導電性金属酸化物超微粒子の添加量が、1~30重量%であることを特徴とする請求項8~10のいずれか1つの項に記載の防曇膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガラス等の透明基材の表面に防曇性被膜を形成するための基材に係り、更に詳細には、得られる防曇性被膜の防曇性を長期間持続させ、且つ断熱性能などを付与できる防曇性被膜形成基材並びにこれを用いた防曇膜及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその問題点】 従来から、無機ガラス等

は透明基材としての性質が活用されており、例えば窓ガラス、鏡面、眼鏡レンズなどの物品に広く利用されている。しかし、これら透明基材を用いた物品では、高温高湿の場所、又は温度や湿度差の大きい境界面などにおいて使用されると物品の表面に結露を生じ、これに起因して物品の表面に曇りが発生するという問題がある。これまで各方面からこれら透明基材の改良に関する要望がなされ、これに対応するために、防曇性、耐久性を付与しようとする試みが種々提案されている。

10 【0003】 基材表面の曇りを防止する方法としては、ガラス等の表面に親水性の被膜を形成することが行われている。最も簡単な手法として、界面活性剤を基材表面に塗布することで曇りを防ぐことができることは古くから知られており、また、界面活性剤にポリアクリル酸やポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーを配合することでその効果の持続性を向上させる試みがなされている（例えば、特開昭52-101680号公報等）。しかしながら、このような方法においては一時的に防曇性を付与するのみであり、連続的な効果を期待することはできなかった。

20 【0004】 また、特開昭55-154351号公報には、ガラス基材表面に、モリブデン酸化物とタンゲステン酸化物のうちのいずれか1種以上とリン酸化物とを含む薄膜を物理蒸着や化学蒸着等で形成することにより防曇性に優れた親水性薄膜を得る方法、特開昭54-105120号公報には、 $\text{P}_2\text{O}$ を含むガスに、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の液体又は蒸気を接触させることにより防曇性を付与する方法、及び特開昭53-58492号公報には、スルホン酸型両性界面活性剤及び無機塩類又は酢酸塩を含む組成物を低級アルコール溶液を用いて基材に塗布することにより密着性に優れた防曇膜を形成する方法がそれぞれ提案されているが、いずれの方法においても防曇性能の長期持続性を実現するのは困難であった。

30 【0005】 一方、自動車や建物の窓ガラスからの直射光の暑さを緩和したいという要望は古くからあり、透明断熱ガラスとして熱線反射ガラスや熱線吸収ガラスが開発され、自動車の窓ガラスなどに採用されている。代表的なものとしては、Agなどの金属膜を $\text{TiO}_2$ などの高屈折率の透明誘電体でサンドイッチした積層構造をガラス基板上に形成したもの（熱線反射ガラス）、屈折率の異なる誘電体多層膜をガラス基板上に形成したもの（熱線反射ガラス）、及びFe、Ce、Co、Seなどの遷移金属イオンをソーダライムガラスに添加したもの（熱線吸収ガラス）などがある。

40 【0006】 しかしながら、上述のような金属膜を用いた熱線反射ガラスでは、日射透過率を抑制でき断熱効果は大きい、電波が遮蔽されてしまうという問題があった。また、誘電体多層膜を用いた熱線反射ガラスにあっては、電波透過性は確保できるが、十分な断熱効果が得られないという問題があった。一方、熱線吸収ガラスで

は、遷移金属添加量を増すことにより断熱効果を高めることができるが、特に自動車用としては可視光線透過率の確保の面から限界があった。

【0007】また、超微粒子を用いた断熱ガラスとしては、ITO（錫をドーブした酸化インジウム）超微粒子をアクリル樹脂に分散させた近赤外線反射塗料を粘着剤付きポリエステルフィルムにコーティングしたものが日本油業（株）より市販されている。しかしながら、このフィルムはバインダとしてアクリル樹脂を用いているため、防曇性を発揮することはできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来の技術においては、持続性のある防曇性及び耐候性を満足する防曇膜であって、透明で電波透過性を確保でき且つ断熱性を有するものは存在しなかったという課題があった。本発明は、かかる従来技術の課題を解決しようとするものであり、初期防曇性とその持続性に優れるとともに、電波透過性と優れた断熱性を有する防曇性被膜形成基材、これを用いた防曇膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、チタニアと導電性金属酸化物超微粒子とを併用することにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の防曇性被膜形成基材は、チタニアを含む金属酸化物と導電性金属酸化物超微粒子とを含有することを特徴とする。また、本発明の防曇膜は、上述の防曇性被膜形成基材から成る基材層を、透明基板上に被覆して成ることを特徴とする。更に、本発明の防曇膜の製造方法は、チタニアゾルを含む金属酸化物ゾルと導電性金属酸化物超微粒子とを含有する複合ゾル溶液を透明基板上に塗布し、300～850℃で焼成することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の防曇性被膜形成基材は、上述の如く、チタニアを含む金属酸化物と導電性金属酸化物超微粒子とを含有する。ここで、被膜形成材料としてチタニアを用いるのは、得られる防曇性被膜表面に汚れが付着して防曇性が低下しても、チタニアが400nm以下の紫外線を吸収することにより、電子や正孔が生成して酸化還元反応が生じ、これにより、付着した汚れが分解され防曇性が維持できるためである。

【0011】上述のように、汚れを分解させるのに有効なチタニアの光触媒特性を発揮させるための光源としては、400nm以下の紫外線を含むものがよく、例えば太陽光、水銀灯、蛍光灯、ハロゲンランプ、シグートアーキセノン光及びレーザー光などを挙げることができる。また、本発明では、防曇性被膜を形成した部分に直

接光が照射されるように光源を設けてもよいが、通常は特別な光源を要せず、例えば室内の蛍光灯や太陽などの自然光によって十分に性能を得ることができる。なお、チタニアに、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどの金属酸化物を添加して被膜形成材料を複合金属酸化物とし、得られる防曇性被膜の屈折率を調整したり被膜形成性を改良することも可能である。

【0012】次に、導電性金属酸化物超微粒子は、太陽光のうち熱的作用の大きい近赤外線を選択的遮蔽するために用いられるものであり、かかる微粒子の表面で反射した近赤外線は微粒子間で反射を繰り返すうちに吸収されるので、日射透過率を抑制することができる。また、かかる超微粒子は、その導電性から光触媒機能の量子効率を上げることに寄与できる。

【0013】なお、Ag、Cu、Pt及びZnなどの金属を添加して光触媒機能の量子効率を向上させることも可能であるが、防曇性被膜に断熱性能を発揮させるためには量子効率向上の場合に比較して多量に添加する必要があるが、これら金属を用いると高い透明性の維持を阻害することがある。従って、添加する導電性超微粒子としては、透明性にほとんど影響を与えない金属酸化物の超微粒子を用いるのがよい。以上の理由から、導電性金属酸化物超微粒子の具体例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{CdSnO}_4$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{P}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ などを挙げることができるが、導電性の面からは $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ （ITO）、 $\text{CdSnO}_4$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ を特に好ましく使用できる。

【0014】ここで、超微粒子形態としたのは、粒子による光散乱に起因する白濁を防止するとともに、電波透過性を確保するためである。可視光領域での散乱を防止するためには、超微粒子の粒径は100nm以下とするのが好ましい。また、粒径が余りに小さくなると微粒子の製造が困難になるとともに、凝集し易くなるため、粒径は1nm以上とするのがよい。更に、導電性金属酸化物超微粒子の添加量としては、1重量%未満では有効な断熱性能が得られず、30重量%を超えるとチタニアによる光触媒効果が十分には得られないので、1～30重量%とするのがよい。

【0015】次に、本発明の防曇膜について説明する。本発明の防曇膜は、上述の防曇性被膜形成基材から成る基材層（防曇性被膜）を、ガラス等の透明基板上に被覆することにより構成される。この防曇性被膜において、チタニアは、アナターゼ構造、ルチル構造及びアモルファスの結晶多形をとることが可能であるが、アナターゼ構造の光触媒機能が大いなので、アナターゼ構造をとるのが好ましい。

【0016】また、本発明の防曇膜では、防曇性被膜と基板との界面に中間層として金属酸化物層を設けてもよい。このような中間層を設けることによって、基板中の

元素が防曇性被膜中に拡散するのを防止することができ、光触媒機能の量子効率の低下を防止することができる。また、密着性を向上させる上でも有効である。中間層の作成方法としては、ゾルーゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、メッキ法などが挙げられるが、いずれの方法でもよい。

【0017】次に、本発明の防曇膜の製造方法について説明する。本発明の防曇膜は、チタニアゾルを含む金属酸化物ゾルと導電性金属酸化物超微粒子とを含有する複合ゾル溶液を透明基板に塗布し、300～850℃で焼成することにより得られる。この場合、導電性金属酸化物超微粒子としては、上述の如く、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{CdSnO}_4$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{P}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ の少なくとも1種以上のものを用いることができる。

【0018】また、チタニアゾルを含む金属酸化物ゾルとしては、チタニアゾルを含んでいけば十分であり、チタニアゾル単独又はチタニアゾルと他の金属酸化物ゾルとの混合物であってもよい。なお、焼成温度を300～850℃の範囲とすると、チタニアゾルは光触媒機能の大きいアナターゼ構造のチタニアを生成するが、300℃未満ではアモルファス、850℃を超えるとルチル構造を生成し易く、光触媒機能が低下し易くなるため、焼成温度としては300～850℃が好都合である。

【0019】本発明で使用する各種金属酸化物ゾルの出発原料としては、代表的に金属アルコキシドが用いられ、他の原料としては、金属の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、塩化物や臭化物などのハロゲン化合物、ステアリン酸塩や酢酸塩などの有機の塩などの種々の塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらを出発原料として作成したゾルの混合物でもよい。

【0020】更に、市販されているゾルを用いることもできる。具体的には、チタニアゾルとして商品名TA-10、TA-15（日産化学工業（株）製）、アトロン（日本曹達（株）製）などがあり、アルミナゾルとして商品名アルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-300（日産化学工業（株）製）、AS-3（触媒化成工業（株）製）などがあり、シリカゾルとして商品名スーパーセラ（大八化学工業（株）製）、セラミカ（日板研究所製）、HAS（コロコート社製）、アトロンSiN-500（日本曹達（株）製）、CGS-DI-600（チッソ（株）製）などがあり、ジルコニアゾルとして商品名NZS-30A、NZS-30B（日産化学工業（株）製）、AZS-A、AZS-NB、AZS-B（日本触媒化学工業（株）製）などがある。

【0021】また、本発明の製造方法においては、チタニアゾルと金属酸化物超微粒子とを含む複合ゾル溶液

（コーティング液）に、有機高分子を添加してゾル溶液を作成し、これをコーティング液として基板に塗布し、上記温度範囲で焼成してもよく、これにより、多孔質な防曇膜を製造することもできる。多孔質にすることにより、水との濡れ性が向上したり、光触媒機能の量子効率が向上する。ここで用いる有機高分子としては、ポリエチレングリコールなどの水溶性高分子やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの非水溶性高分子を挙げることができる。なお、基板上へのコーティング方法としては、ディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法、スプレー熱分解法など各種方法を適用することが可能である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、各例で得られた被膜について下記の性能評価を行い、得られた結果を各例における成分組成などとともに表1に示した。

【防曇性の評価方法】防曇性の評価は水との濡れ性、即ち接触角にて評価した。防曇性能として良好な接触角は15°以下であり、それ以上大きくなると防曇性能として悪化する傾向にある。

【耐候性の評価方法】耐候性の評価は、評価用試料を南向き45°に傾斜した暴露台に設置して屋外暴露を行い、その後接触角を測定することによって行った。

【断熱性能の評価】断熱性能の評価は、分光光度計での透過率測定データからJIS R3106-1985に準拠して、日射透過率を計算することによって行った。

【0023】（実施例1）大きさ100mm×100mm、厚さ3.5mmのグリーン熱線吸収ガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄、乾燥して被膜形成基板とした。チタニアゾルに $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ （ITO）超微粒子（粒径5～15nm）を所定量になるように混合し、コーティング用溶液とした。このコーティング用溶液を被膜形成基板上にスピンコーティング法にて塗布し、乾燥後に400℃で焼成した。これを10回繰り返した後、550℃で焼成して約2.5μm厚のITO超微粒子分散チタニア膜を得た。被膜の組成はチタニア99重量%、ITO1重量%であった。そのチタニアにはアナターゼ構造が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は6°で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は57%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、11°で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

【0024】（実施例2）チタニアとITO超微粒子の比率を変えたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。得られた被膜の組成はチタニア70重量%、ITO30重量%であった。そのチタニアにはアナターゼ構造

が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $8^{\circ}$ で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は41%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から大幅に向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $15^{\circ}$ で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

【0025】(実施例3) チタニアゾルの代わりにチタニアゾルとシリカゾルの複合ゾルを用い、ITO超微粒子の添加量を増したことで実施例1と同様の操作を行った。得られた被膜の組成はチタニア70重量%、シリカ20重量%、ITO10重量%であり、そのチタニアにはアナターゼ構造が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $7^{\circ}$ で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は54%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $13^{\circ}$ で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

【0026】(実施例4) チタニアゾルの代わりにチタニアゾルとアルミナゾルの複合ゾルを用い、ITO超微粒子の添加量を増したことで実施例1と同様の操作を行った。得られた被膜の組成は、チタニア75重量%、アルミナ15重量%、ITO10重量%であり、そのチタニアにはアナターゼ構造が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $7^{\circ}$ で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は52%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $13^{\circ}$ で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

【0027】(実施例5) 大きさ $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 、厚さ3.5mmのグリーン熱線吸収ガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄、乾燥して被膜形成基板とした。シリカゾルを被膜形成基板上にスピンコーティング法にて塗布し、乾燥後に $400^{\circ}\text{C}$ で焼成して、約 $0.2\mu\text{m}$ 厚のシリカ膜を得た。チタニアゾルとシリカゾルの複合ゾルに $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)超微粒子(粒径 $5\sim 15\text{nm}$ )を所定量になるように混合し、コーティング用溶液とした。このコーティング用溶液を被膜形成基板上のシリカ膜上にスピンコーティング法にて塗布し、乾燥後に $400^{\circ}\text{C}$ で焼成した。これを10回繰り返した後、 $550^{\circ}\text{C}$ で焼成して約 $2.5\mu\text{m}$ 厚のITO超微粒子分散チタニア膜を得た。被膜の組成はチタニア70重量%、シリカ20重量%、ITO10重量%であった。そのチタニアにはアナターゼ構造が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $7^{\circ}$ で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は55%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の

60%から向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $9^{\circ}$ で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

【0028】(実施例6) 焼成温度を $850^{\circ}\text{C}$ に変えた以外は実施例5と同様の操作を行った。得られた被膜の組成は、チタニア70重量%、シリカ20重量%、ITO10重量%であり、そのチタニアにはアナターゼ構造が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $7^{\circ}$ で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は50%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $15^{\circ}$ で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

【0029】(実施例7) 焼成温度を $300^{\circ}\text{C}$ に変えた以外は実施例5と同様の操作を行った。得られた被膜の組成は、チタニア70重量%、シリカ20重量%、ITO10重量%であった。そのチタニアにはアナターゼ構造が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $8^{\circ}$ で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は56%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $14^{\circ}$ で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

【0030】(実施例8) ITO超微粒子の代わりに $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 超微粒子(粒径 $10\sim 20\text{nm}$ )を用いた以外は実施例5と同様の操作を行った。得られた被膜の組成は、チタニア70重量%、シリカ20重量%、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 10重量%であった。そのチタニアにはアナターゼ構造が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $7^{\circ}$ で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は47%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $11^{\circ}$ で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

【0031】(実施例9) ITO超微粒子の代わりに $\text{CdSnO}_4$ 超微粒子(粒径 $10\sim 20\text{nm}$ )を用い、シリカゾルを減量したことで実施例5と同様の操作を行った。得られた被膜の組成は、チタニア70重量%、シリカ10重量%、 $\text{CdSnO}_4$ 20重量%であった。そのチタニアにはアナターゼ構造が生成していた。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $7^{\circ}$ で良好な防曇性能を発現した。日射透過率は48%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。また、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $12^{\circ}$ で防曇性は維持していた。更に表面の導電性はなく、電波透過性は確保されていた。

た。

【0032】(比較例1)ITO超微粒子をチタニアゾルに添加しなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。日射透過率は60%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合からの変化はなかった。

(実施例10)ITO超微粒子の添加量を減少させたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。得られた被膜の組成は、チタニア9.9、9重量%、ITO0.1重量%であった。日射透過率は60%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合からの変化はなかった。

【0033】(実施例11)ITO超微粒子の添加量を増加させたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。得られた被膜の組成は、チタニア60重量%、ITO40重量%であった。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は10°で良好な防曇性能を発現し、日射透過率は39%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。しかし、6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、19°で防曇性は維持されていなかった。

【0034】(実施例12)焼成温度を875℃とした

10

以外は実施例5と同様の操作を行った。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は7°で良好な防曇性能を発現し、日射透過率は39%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。しかし、アナターゼ構造は検出されず、全てルチル構造となっていた。6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、21°で防曇性は維持されていなかった。

【0035】(実施例13)焼成温度を280℃とした以外は実施例5と同様の操作を行った。得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は8°で良好な防曇性能を発現し、日射透過率は52%であり、グリーン熱線吸収ガラス基板のみの場合の60%から向上していた。しかし、結晶構造は検出されず、全てアモルファス構造となっていた。6カ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、40°で防曇性は維持されていなかった。

【0036】

【表1】

20

	チタニア	他の金属酸化物	導電性金属 酸化物超微粒子	中間層 金属酸化物	焼成温度	初期 接触角	屋外暴露後 の接触角	日射 透過率
実施例1	99wt%	なし	(ITO)1wt%	なし	550℃	6°	12°	57%
実施例2	70wt%	なし	(ITO)30wt%	なし	550℃	8°	15°	41%
実施例3	70wt%	(SiO <sub>2</sub> )20wt%	(ITO)10wt%	なし	550℃	7°	13°	54%
実施例4	75wt%	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )15wt%	(ITO)10wt%	なし	550℃	7°	13°	52%
実施例5	70wt%	(SiO <sub>2</sub> )20wt%	(ITO)10wt%	SiO <sub>2</sub> (200nm)	550℃	7°	9°	55%
実施例6	70wt%	(SiO <sub>2</sub> )20wt%	(ITO)10wt%	SiO <sub>2</sub> (200nm)	850℃	7°	15°	50%
実施例7	70wt%	(SiO <sub>2</sub> )20wt%	(ITO)10wt%	SiO <sub>2</sub> (200nm)	300℃	8°	14°	56%
実施例8	70wt%	(SiO <sub>2</sub> )10wt%	(SnO <sub>2</sub> :Sb)20wt%	SiO <sub>2</sub> (200nm)	550℃	7°	11°	47%
実施例9	70wt%	(SiO <sub>2</sub> )10wt%	(CdSnO <sub>3</sub> )20wt%	SiO <sub>2</sub> (200nm)	550℃	7°	12°	49%
実施例10	99.9wt%	なし	(ITO)0.1wt%	なし	550℃	5°	15°	60%
実施例11	60wt%	なし	(ITO)40wt%	なし	550℃	10°	19°	39%
実施例12	70wt%	(SiO <sub>2</sub> )20wt%	(ITO)10wt%	SiO <sub>2</sub> (200nm)	875℃	7°	21°	47%
実施例13	70wt%	(SiO <sub>2</sub> )20wt%	(ITO)10wt%	SiO <sub>2</sub> (200nm)	280℃	8°	40°	52%
比較例1	100wt%	なし	なし	なし	550℃	6°	15°	60%

## 【0037】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、チタニアと導電性金属酸化物超微粒子とを併用することとしたため、初期防曇性とその持続性に優れるとともに、電波透過性と優れた断熱性を有する防曇性被膜形成基材、これを用いた防曇膜及びその製造方法を提供することができる。即ち、親水性のチタニアを含む金属酸化物被膜（防曇性被膜）により防曇性を発現させるとともに、アナターゼ構造のチタニア膜の光触媒効果により、表面に付着した有機疎水性成分を分解し、防曇性を長く持続させることができる。また、防曇性被膜に含有

される導電性金属酸化物超微粒子によって太陽光の近赤外線が遮蔽されるため、断熱性が向上する。更に、導電性金属酸化物は超微粒子となって被膜中に分散されているため、白濁、吸収による透明度の低下はほとんどなく、電波透過性も確保することができる。従って、本発明の防曇膜を窓ガラスに用いた場合には、高湿度環境下でもエアコンを作動させるまでもなく窓ガラスの透明性を維持できる。特に、自動車の窓ガラスに用いた場合には、視界確保の面で特に有用である。更に、断熱性能をも有するため、直射光による暑さの緩和にも効果を発揮する。